

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 766 724

(21) N° d'enregistrement national :

97 09782

(51) Int Cl⁶ : A 62 D 3/00

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 31.07.97.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : IRDEC SA SOCIETE ANONYME —
FR.

(43) Date de mise à la disposition du public de la
demande : 05.02.99 Bulletin 99/05.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : Se reporter à la fin du
présent fascicule

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(72) Inventeur(s) : GOFFINET PIERRE CHARLES EMILE
et COTTIN RIVIERE BRIGITTE.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : CABINET BEAU DE LOMENIE.

(54) COMPOSITIONS DECONTAMINANTES NON AGRESSIVES.

(57) L'invention concerne des compositions décontamini-
nantes non agressives contenant:
a) un agent peroxydant organique ou minéral;
b) au moins un agent tensioactif constitué par un oxyde
d'amine, et
c) un tampon alcalin.

Ces compositions sont utiles pour la décontamination
d'agents toxiques et/ ou polluants organophosphorés ou or-
ganosoufrés.

FR 2 766 724 - A1



BEST AVAILABLE COPY

L'invention concerne des compositions décontaminantes non agressives utilisables pour la destruction d'agents toxiques et/ou polluants organophosphorés ou organosoufrés, notamment dans le domaine des agents de guerre chimique ou dans le domaine de l'agriculture, par exemple pour la décontamination 5 d'insecticides.

Il existe actuellement de nombreux esters organophosphorés dérivés des acides phosphorique et phosphoniques, utilisés comme agents de guerre chimique tels que le Tabun, le Sarin ou le Soman, ou en tant qu'insecticides dans l'agriculture, comme par exemple le paraoxon ou le diazinon.

10 Ces composés présentent une importante neurotoxicité du fait de leur pouvoir phosphorylant vis-à-vis des cholinestérases dont l'inhibition entraîne la mort par accumulation d'acétylcholine dans l'organisme.

Par ailleurs, il existe également des produits toxiques organosoufrés tels que les sulfures industriels ou les agents de guerre de la famille des vésicants, 15 telle que l'ypérite.

L'existence des stocks importants de ces produits toxiques chimiques et bactériologiques est un problème dont la solution passe notamment par l'utilisation de détoxicants à appliquer sur le matériel ou les personnes contaminées. Les solutions détoxicantes peuvent être utilisées en substitution ou en association avec 20 des procédés physiques de déplacement des toxiques.

Un certain nombre de formulations décontaminantes actuelles sont essentiellement sur base de formules très alcalines (solutions de soude, d'alcanolamines, ou d'amines) et/ou d'hypochlorite (hypochlorite de calcium notamment). Ces formules ont pour principal inconvénient d'être très agressives 25 vis-à-vis du matériel.

L'objet de l'invention est donc la mise au point de compositions décontaminantes très efficaces vis-à-vis des produits organophosphorés ou organosoufrés, de faible agressivité vis-à-vis du matériel et du personnel et ayant une grande rapidité d'action.

30 Elles présentent l'avantage d'être utilisables aussi bien sur des véhicules durcis recouverts de peintures polyuréthannes, que sur des véhicules non durcis (peintures glycéroptaliques, surfaces à haute porosité, présence d'élastomères) ainsi que sur des équipements délicats (intérieurs des véhicules, radios, équipement électronique).

35 Du fait de leur faible agressivité, ces compositions sont également utilisables pour la décontamination des personnes par contact avec la peau.

On a maintenant trouvé que des compositions comprenant un agent peroxydant organique ou minéral, un agent tensioactif contenant un atome d'azote non quaternisé et un tampon alcalin présentaient des propriétés très intéressantes tant en matière d'efficacité décontaminante sur les agents toxiques, 5 éventuellement sous forme épaissie, que de stabilité dans le temps.

Des compositions décontaminantes contenant du monoperoxyphthalate de magnésium (MPPM) et un agent tensioactif, de préférence cationique, sont décrites dans le brevet FR 2 676 368. Différents procédés de décontamination, dont certains font appel aux peroxydes ou au MPPM, combinés à des agents 10 tensioactifs cationiques, sont décrits dans la publication B. Séguès et al., Bull. Soc. Chim. Fr., 1996, 133, 925-937. La publication de S. Bathacharya, J. Org. Chem. 1997, 62, 2198-2204 rapporte une réaction de catalyse micellaire de décomposition de dérivés phosphorés par l'intermédiaire de microémulsions de MPPM en présence d'un agent tensioactif cationique. Différentes publications de 15 C. Lion et al. (par exemple Bull. Soc. Chim.. Belg., 1991, 100, 555) concernent l'efficacité décontaminante de combinaisons de différents peracides et de tensioactifs cationiques.

De manière surprenante, on a maintenant trouvé que des agents tensioactifs constitués par des oxydes d'amine présentent une synergie égale ou 20 supérieure à celle des agents tensioactifs cationiques et permettent d'obtenir une efficacité décontaminante très élevée, y compris à température ambiante ou proche de l'ambiente.

Par ailleurs, ces composés, par leur nature, sont nettement moins irritants et corrosifs que les tensioactifs cationiques préconisés jusqu'ici. De plus, leur 25 caractère non ionique ou faiblement ionique les rend compatibles avec des compositions détergentes traditionnelles.

L'invention a donc pour objet des compositions décontaminantes comprenant :

- a) un agent peroxydant organique ou minéral ;
- 30 b) au moins un agent tensioactif constitué par un oxyde d'amine ; et
- c) un tampon alcalin.

Les compositions décontaminantes selon l'invention peuvent également contenir au moins l'un des composants choisi parmi un agent hydrotrope, un agent viscosant, un agent séquestrant stabilisant et un agent antimousse.

35 Elles peuvent également contenir de manière optionnelle au moins un agent tensioactif cationique et/ou au moins un agent tensioactif non ionique.

Dans la suite de la description, les quantités exprimées en pourcentages sont exprimées en pourcentages pondéraux.

L'agent peroxydant mis en œuvre dans les compositions selon l'invention peut être un agent peroxydant organique ou minéral.

5 Par « un agent peroxydant », on entend aussi bien dans la suite de la description un seul agent peroxydant qu'un mélange d'agents peroxydants.

Dans un aspect avantageux, l'agent peroxydant est un agent peroxydant organique tel qu'un peracide ou un peroxyde, par exemple le monoperoxyphthalate de magnésium hexahydraté (MPPM) ; l'acide diperoxydodécanedioïque (DPDA) ;
10 l'acide perbenzoïque, l'acide perphthalique, l'acide perlaurique, l'acide perazélaïque, l'acide persalicylique, l'acide diperadipique, l'acide peracétique, l'acide diperoxytéréphthalique et leurs sels ; le peroxyde de dicumyle, le peroxyde de tert-butylcumyle et le peroxyde de diphtaloyle. Le MPPM est un agent peroxydant particulièrement avantageux.

15 Dans un autre aspect de l'invention on utilisera un agent peroxydant minéral, tel que par exemple :

- H₂O₂ ;
- les adduits de H₂O₂ tels que les percarbonates, en particulier le percarbonate de sodium ; le 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane(H₂O₂)₂ ; les
20 peroxyhydrates de phosphates tel que le peroxyppyrophosphate de sodium ; la perurée ;
- les persels tels que le perborate de sodium tétrahydraté ou monohydraté ; le monopersulfate de potassium , le Curox ® et les sels d'acide de Caro, le persulfate d'ammonium, le persulfate de sodium ou le persulfate de potassium ; le permanganate de potassium ; les peroxymonophosphates ; les peroxydiphosphates ;
- les peroxydes alcalins tels que le peroxyde de sodium ou de magnésium.

Dans un aspect avantageux, on mettra en œuvre un agent peroxydant minéral en présence d'un activateur d'oxydation, c'est-à-dire une molécule capable 30 de générer *in situ* un peracide.

Dans ce cas, on peut utiliser notamment un activateur sans propriétés interfaciales tels que ceux qui génèrent :

- l'acide peracétique, par exemple la tétraacétyléthylénediamine (TAED), le pentaacétylglucose (PAG), le tétraacétylglucomuryl (TAGU), l'acide tétraacetyl-
35 cyanurique (TACA), l'α-acétoxy-α-méthyl N-N'(diacétyl)malonamide, l'acide

acétylsalicylique (ASA), le paraacétoxybenzènesulfonate de sodium (AOBS), la diacétyldiméthylglyoxine (DDG) et l'éthylidène benzoateacétate (EBA) ;

- l'acide perphthalique tel que l'anhydride phtalique (PAN) ; ou

- l'acide perbenzoïque tel que le benzoylimidazole (BID), le parabenzoxy-

5 benzènesulfonate de sodium (BOBS).

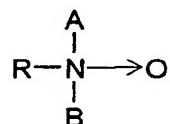
On peut également utiliser des activateurs avec propriétés interfaciales tels que le nonanoyloxybenzènesulfonate (NOBS), qui génère de l'acide permonanoïque ou de l'isonanonanoyloxybenzènesulfonate (ISONOBS), qui génère de l'acide perisonanonanoïque.

10 Un agent peroxydant organique préféré est le MPPM.

Une association préférée est constituée par le percarbonate de sodium ou la perurée en tant qu'agents peroxydants et la TAED en tant qu'activateur de peroxydation.

15 Par « un oxyde d'amide », on entend dans la suite de la description aussi bien un seul oxyde d'amine qu'un mélange d'oxydes d'amine.

L'agent tensioactif constitué par un oxyde d'amine, de formule générale



dans laquelle R, A et B sont tels que définis plus loin, est de préférence choisi 20 parmi l'oxyde de lauryldiméthylamine, l'oxyde de lauryldiéthylamine, l'oxyde de cetyltriméthylamine, l'oxyde de laurylpyridine et leurs mélanges.

Par « un tampon alcalin », on entend dans la suite de la description aussi bien un seul type de tampon alcalin qu'un mélange de tampons alcalins.

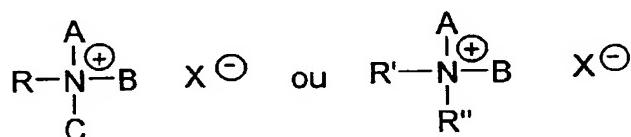
Les compositions selon l'invention comprennent un tampon alcalin tel que 25 un carbonate ou un silicate alcalin, notamment le carbonate de sodium. Avantageusement, les solutions contenant les compositions selon l'invention ont un pH supérieur à 6,5, de préférence compris entre 8,5 et 12, notamment entre 9 et 11. Si nécessaire, le pH peut être ajusté à l'aide d'un agent alcalinizant tel que l'hydroxyde de sodium, de potassium, d'ammonium ou les silicates ou borates de 30 sodium, de potassium, d'ammonium etc ...

Par « agent tensioactif cationique », on entend dans la suite de la description aussi bien un seul type d'agent tensioactif cationique qu'un mélange d'agents tensioactifs cationiques.

En tant qu'agent tensioactif cationique, on peut utiliser par exemple le chlorure ou le bromure de cocoyltriméthylammonium, le chlorure de didécyldiméthylammonium, le chlorure de benzalkonium, les mélanges de chlorures de benzalkonium et de chlorures d'alkyldiméthyléthylbenzylammonium, et
 5 les agents tensioactifs dérivés d'ammonium quaternaires ou polyquaternaires, éventuellement partiellement éthoxylés ou dont la chaîne alkyle est éventuellement interrompue par un groupement ester ou amide, ainsi que leurs mélanges.

D'une manière générale, on peut utiliser des agents tensioactifs cationiques représentés par les formules

10

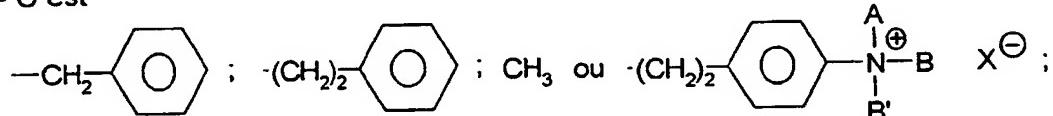


dans lesquelles

- R est un alkyle ou un alcényle en C₈-C₂₂
- R' et R'', indépendamment, représentent un alkyle ou un alcényle en C₈-

15 C₁₂

- C est



- A, B et B' représentent indépendamment CH₃, CH₂CH₃, C(CH₃)₃ ou



20

- X[⊖] représente un halogène ou un groupe méthosulfate.

On peut utiliser également des agents tensioactifs polycationiques tels que le dichlorure de N,N,N',N',N'-pentaméthyl-N-suif-1,3-propane diammonium et le trichlorure de N,N,N',N',N',N'',N'''-heptaméthyl-N-suif-dipropylène triammonium.

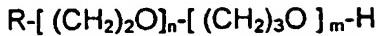
25

Par « un agent tensioactif non ionique », on entend dans la suite de la description aussi bien un seul type d'agent tensioactif non ionique qu'un mélange d'agents tensioactifs non ioniques.

En tant qu'agent tensioactif non ionique utilisable de manière optionnelle, notamment à raison de 0 à 25%, de préférence 5 à 20%, on peut citer par

30 exemple

- les alcools gras alcoxylés de formule

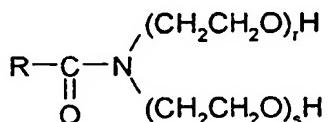


dans laquelle R est tel que défini ci-dessus ; n et m, indépendamment, représentent un nombre entier de 0 à 50, dont la somme $n+m \geq 1$;

- 5 - les alkylpolyglucosides de formule $R''-[glucose]_n-$ dans laquelle R'' est un alkyle en C₈-C₁₆ et n est un nombre entier de 1 à 3;

- les esters de sucres réduits, les esters de polyols et leurs dérivés éthoxylés, tels que par exemple le monostéarate de sorbitan, de glycérol ou d'éthylèneglycol, ou le monostéarate de sorbitan éthoxylé à 20 oxydes d'éthylène ;

10 - les alkylamides éthoxylés de formule :



où R est tel que défini ci-dessus et r et s sont des nombres entiers de 0 à 15, dont la somme $r + s \geq 1$:

- 15 - les alkylpyrrolidones, dont le groupement alkyle est en C₆-C₂₀ ;
- et leurs mélanges.

Par « un agent hydrotrope », on entend dans la suite de la description aussi bien un seul type d'agent hydrotrope ou un mélange d'agents hydrotropes.

En tant qu'agent hydrotrope, on peut utiliser par exemple l'urée, les cumènesulfonates, toluènesulfonates ou xylènesulfonates de sodium, potassium ou ammonium ; les phénols éthoxylés à 4 oxydes d'éthylène (tel que le produit commercialisé sous la dénomination Ethylan HB4 par Diamond Shamrock).

Par « un agent viscosant », on entend dans la suite de la description aussi bien un seul type d'agent viscosant qu'un mélange d'agents viscosants.

- 25 L'agent viscosant est choisi de préférence parmi les polymères conférant
à la solution un caractère thixotropique ou rhéofluidifiant. Ces caractéristiques
permettent d'augmenter le temps de contact de la solution décontaminantes avec
toute surface non horizontale telles que celles que l'on peut trouver sur des
véhicules (char, avion, etc...) . On considère en général qu'une viscosité moyenne
30 sous faible contrainte de 60 à 300 mPa.s permet d'assurer un contact suffisant
pour une efficacité décontaminante optimale.

Un autre avantage de l'agent viscosant est qu'il permet de maintenir en suspension un certain nombre de matières participant à l'efficacité de la solution mais dont la solubilité est parfois réduite.

L'agent viscosant peut être par exemple de l'amidon de maïs modifié ou de l'hydroxyéthylcellulose.

Par « un agent séquestrant stabilisant », on entend dans la suite de la description aussi bien un seul type d'agent séquestrant stabilisant qu'un mélange 5 d'agents séquestrants stabilisants.

L'agent séquestrant stabilisant est avantageusement choisi parmi le gluconate de sodium, le citrate de sodium, le diéthylènetriaminepentaméthylène-phosphonate de sodium (DETPM), l'éthylènediaminetraméthylèneephosphonate de sodium (EDTMP) et l'hydroxyéthyl-diéthylphosphonate de sodium (HEDP).

10 Les compositions selon l'invention peuvent également contenir, lorsqu'elles sont sous forme de solutions aqueuse en formulation finale, des agents antigels, à raison de 5 à 40 %, de préférence de 15 à 25 %, tels que par exemple le propylèneglycol, l'éthylèneglycol ou le diéthylèneglycol.

Selon un aspect préféré, les compositions selon l'invention comprennent :

- 15 - 1 à 95 %, de préférence 10 à 70 %, d'un agent peroxydant,
 - 0 à 25 %, de préférence 5 à 15 %, d'un agent activateur de peroxydation,
 - 1 à 30 %, de préférence 1 à 20 %, d'un oxyde d'amine,
 - 0,5 à 90 %, de préférence 2 à 30 %, d'un tampon alcalin,
 - 0 à 30%, de préférence 5 à 20% d'un agent tensioactif cationique et/ou non 20 ionique,
 - 0 à 50 %, de préférence 2 à 30 %, d'un agent hydrotrope,
 - 0 à 20 %, de préférence 5 à 15 %, d'un agent viscosant,
 - 0 à 35 %, de préférence 15 à 20 %, d'un agent séquestrant stabilisant, et
 - 0 à 5 %, de préférence 0,05 à 1 %, d'antimousse,
- 25 les différents constituants desdites composition étant tels que définis ci-dessus et la somme des constituants étant égale à 100 %.

Avantageusement, les compositions selon l'invention comprennent :

- 10 à 70 % d'un agent peroxydant,
- 0 à 25 % d'un agent activateur de peroxydation,
- 30 - 1 à 20 % d'oxyde d'amine,
- 2 à 30 % d'un tampon alcalin,
- 0 à 30% d'un agent tensioactif cationique,
- 0 à 30 % d'un agent tensioactif non ionique,
- 0 à 50 %, d'un agent hydrotrope,
- 35 - 0 à 20 %, d'un agent viscosant,
- 0 à 35 %, d'un agent séquestrant stabilisant, et

- 0 à 5 %, d'antimousse,
la somme des constituants étant égale à 100 %.

Une composition préférée selon l'invention comprend :

- 30 à 70 % de MPPM,
- 5 - 5 à 20 % d'oxyde de lauryldiméthylamine,
- 10 à 30% de gluconate de sodium ou de citrate de sodium,
- 10 à 30% de carbonate de sodium,
- 0 à 5% d'hydroxyde de sodium,
- 0 à 10% de chlorure de benzalkonium,
- 10 - 1 à 5% d'hydroxyéthylcellulose, et
- 0 à 1% d'antimousse,

la somme des constituants étant égale à 100 %.

Une autre composition préférée selon l'invention comprend :

- 10 à 40% de percarbonate de sodium,
- 15 - 5 à 15% de TAED,
- 5 à 20 % d'oxyde de cétyldiméthylamine,
- 2 à 20% de carbonate de sodium,
- 0 à 30% d'urée,
- 2 à 20% de DETPM ou de gluconate de sodium,
- 20 - 5 à 15% d'amidon de maïs modifié, et
- 0 à 1% d'antimousse,

la somme des constituants étant égale à 100 %.

L'invention concerne également l'utilisation des compositions telles que définies ci-dessus pour la décontamination d'agents toxiques et/ou polluants organophosphorés ou organosoufrés, en particulier des agents de guerre organophosphorés ou organosoufrés, ou dans le domaine de l'agriculture pour la décontamination d'agents phytosanitaires organophosphorés ou organosoufrés, en particulier les insecticides, ou pour la décontamination d'agents polluants industriels.

30 Les compositions peuvent se présenter sous forme de poudre, de liquide, de gel ou de suspension.

Les composants de la formulation finale se présentant sous forme liquide à température ambiante peuvent être, soit pulvérisés sur la poudre constituant le reste de la formulation, soit incorporés séparément sous forme liquide dans la 35 solution décontaminante.

Les compositions selon l'invention sont de préférence mises en œuvre en solution aqueuse à une concentration de 2 à 50 %, de préférence de 8 à 25 % en poids.

Elles peuvent également être mises en œuvre sous forme d'émulsions ou 5 de microémulsions après dispersion dans un solvant organique non miscible à l'eau tel que par exemple les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques, éventuellement chlorés, par exemple le toluène, le xylène, le chlorure de méthylène et le tétrachloroéthylène.

Elles peuvent être utilisées de manière manuelle ou mécanique par 10 aspersion, badigeon, pulvérisation, trempage, imprégnation ou toute autre opération permettant le contact desdites compositions avec du matériel ou des personnes contaminés.

L'invention est illustrée par les exemples non limitatifs ci-après :

Exemple 1

15 Différentes compositions selon l'invention sont rassemblées dans le tableau 1 ci-après :

5
10
15
20
25
30
35

Tableau 1

	A	B	C	D	E	F
Monoperoxyphthalate de magnésium	60,00	35,00				
Percarbonate de sodium		45,00				
Perurée			70,00			
1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane(H ₂ O) ₂				40,00		
Curox ®					35,00	
Perborate de sodium tétrahydraté	6,00	4,00				
Tétraacétyl-éthylénediamine		10,00				
Tétraacétyl-glycoluryl			5,00			
Oxyde de lauryl-diméthylamine	10,00	8,00	8,00	28,00	8,00	
Oxyde de cétyl-diméthylamine			8,00			
Oxyde de laurylpyridine		5,00	4,00		5,00	
Chlorure de benzalkonium		5,00	4,00		5,00	
Alcool gras de suif hydrogéné éthoxylé à 25 moles d'OE		5,00	7,00		10,00	
C ₈ -C ₁₀ alkyl polyglucoside (GLUCOPON 225 ®)						
Carbonate de sodium	15,00	14,00	14,95	7,00	17,00	14,00
Urée			13,00			13,00
Ethylénediamine-tétraméthylène phosphonate de sodium		4,00			4,00	
Diéthylénetriamine-pentaméthylène phosphonate de sodium					3,00	
Citrate de sodium			13,00			
Gluconate de sodium	10,90			8,00		
Cumène sulfonate de sodium						
Huile de silicone DB 100 (Dow Corning)	0,10	0,05				
Hydroxyéthyl cellulose	4,00	2,00	1,00			
Amidon de maïs modifié		10,00			10,00	
Gomme xanthane				1,00	2,00	
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Exemple 2

L'efficacité des solutions décontaminantes contenant les compositions selon l'invention a été mesurée par analyse du toxique résiduel par chromatographie en phase gazeuse.

5 La mesure de l'efficacité a été effectuée sur le paraoxon à des concentrations de 10 mg de toxique / 5 ml de solution décontaminante (tableau 2) et 50 mg de toxique/ 5 ml de solution décontaminante (tableau 3) 15 min après la mise en solution et avec un temps de contact de la solution décontaminante et de la substance toxique de 10 min. On a utilisé une composition décontaminante
10 contenant du MPPM comme agent oxydant, et en tant qu'agent tensioactif, soit de l'oxyde de lauryldiméthylamine, soit du chlorure de benzalkonium.

Parallèlement à cette mesure d'efficacité, on mesure l'oxygène actif après 15 min.

Les essais ont été réalisés selon la méthode suivante :

15 1/ Préparation de la solution décontaminante

La poudre décontaminante est pesée dans un flacon en verre de 100 ml à bouchon rodé, puis 50 ml d'eau déinérialisée sont introduits. On procède à une agitation manuelle jusqu'à dissolution complète de la poudre.

Le pH est mesuré, ainsi que le nombre de mg d'oxygène actif disponible
20 après 15 min de mise en solution.

2/ Dosage de l'oxygène actif

Un poids, noté P1, de cette solution est prélevé à la seringue et déposé dans 100 ml d'eau déminéralisée, puis acidifié par 5 ml d'acide acétique. On ajoute alors 15 ml de solution de KI à 20 % en poids et on dose aussitôt par le thiosulfate de Na 0,1N. Après passage du orange au jaune, on ajoute une spatule de Thiodène ® (empois d'amidon) et on dose jusqu'à décoloration complète.

Le nombre de mg d'oxygène actif est obtenu par la formule :

$$\text{mg d'O}_2 \text{ actif dans 5 ml de solution} = \frac{V \times 4}{P_1}$$

30 dans laquelle V est le volume de thiosulfate de Na ajouté jusqu'à la réalisation de la réaction (disparition de la couleur).

3/ Mesure de l'efficacité décontaminante

A l'aide d'un capillaire de 1 mm de diamètre, on dépose les gouttes de substance toxique sur le fond d'un flacon de verre de 100 ml à bouchon rodé. On referme le flacon aussitôt et on note de poids P de toxique déposé.

Après les 15 min de mise en solution, 5 ml de la solution décontaminante sont prélevés à la seringue et déposés sur le toxique, (le flacon étant rebouché aussitôt).

Cette solution décontaminante + toxique est placée sur une table à 5 secousses, avec une agitation maximale pendant 10 min.

Dans le flacon, sont introduits :

- 40 ml d'une solution saturée de NaCl, complétée à 70 ml par de l'eau déminéralisée ;
- 10,0 ml de solution d'étalon interne (dibutylsébaçate à 0,05 % dans 10 CH₂Cl₂) ;

Le flacon est rebouché et agité manuellement pendant 30 s. Le tout est placé dans une ampoule à décanter.

La phase organique est récupérée, dans un flacon de 25 ml à bouchon rodé sur du Na₂SO₄.

15 Si la solution décontaminante contient un tensioactif cationique, extractible par le chlorure de méthylène, il convient de le précipiter avant d'injecter en CPG.

Pour cela, la phase organique récupérée est additionnée de 20 ml d'une solution d'un tensioactif anionique en rapport molaire majoritaire.

20 La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est réalisée avec un appareil VARIAN 3400 à détection par ionisation de flamme, avec une colonne de verre OV1 à 2,5 % sur gas chrom 80/100 mesh (longueur : 1,5 m ; diamètre : 1/8^{ème}).

Le pourcentage de décomposition du toxique est donné par la formule
$$(1 - \frac{\text{mg de toxique résiduel}}{\text{P(mg toxique de départ)}}) \times 100$$

25 Les résultats sont rapportés dans les tableaux 2 et 3 ci-après.

Tableau 2

FORMULE	Quantité dans 5 ml	pH	O ₂ en mg dans 5 ml de solution	Température en °C	% de décontamination
MPPM carbonate de Na soude	0,26 0,12 0,03	9,4	12,2	24	86
MPPM carbonate de Na soude oxyde de lauryldiméthylamine	0,26 0,1 0,02 0,05	9,4	11,5	25	97
MPPM carbonate de Na soude chlorure de benzalkonium	0,26 0,1 0,02 0,04	9,1	11,2	25	100

Tableau 3

5

FORMULE	Quantité dans 5 ml	pH	O ₂ en mg dans 5 ml de solution	Température en °C	% de décontamination
MPPM carbonate de Na soude oxyde de lauryldiméthylamine	0,26 0,1 0,02 0,05	9,5	11,5	25	68
MPPM carbonate de Na soude chlorure de benzalkonium	0,26 0,1 0,02 0,04	9,2	11,2	24	62

Les résultats montrent que l'efficacité de décontamination obtenue avec la composition contenant l'oxyde de lauryldiméthylamine est du même ordre que celle obtenue avec la composition contenant un agent tensioactif cationique.

Exemple 3

10 On a réalisé un essai dans les mêmes conditions que celles de l'exemple 2, mais en utilisant comme agent peroxydant l'association percarbonate de sodium / TAED, sur le paraoxon à une concentration de 50 mg / 5 ml de solution décontaminante.

Un poids, noté P1, de la solution décontaminante préparée comme indiqué dans l'exemple 2, 1), est prélevé à la seringue et déposé dans 100 ml d'eau déminéralisée, puis acidifié par 20 ml d'acide sulfurique à 20 %. On dose par le KMnO₄ 0,1 N jusqu'à l'apparition de la couleur rose, persistante au moins 5 1 minute.

Le volume V utilisé pour calculer la quantité d'oxygène actif est le volume de KMnO₄ ajouté jusqu'à réalisation de la réaction (apparition de la couleur rose)

Les résultats sont rapportés dans le tableau 4 ci-après.

10

Tableau 4

FORMULE	Quantité dans 5 ml	pH	O ₂ en mg dans 5 ml de sol	Température en °C	% de décontamination
Percarbonate de Na TAED urée	0,22 0,12 0,3	9,6	12	23	71
Percarbonate de Na TAED urée oxyde de lauryldiméthylamine	0,22 0,12 0,3 0,05	9,5	11,3	25	82
Percarbonate de Na TAED urée chlorure de benzalkonium	0,22 0,12 0,3 0,09	9,6	13,8	22	92

Les résultats montrent que l'efficacité de décontamination obtenue avec la composition contenant l'oxyde de lauryldiméthylamine est du même ordre que celle 15 obtenue avec la composition contenant un agent tensioactif cationique.

REVENDICATIONS

1. Composition décontaminante, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- 5 a) un agent peroxydant organique ou minéral ;
- b) au moins un agent tensioactif constitué par un oxyde d'amine, et
- c) un tampon alcalin.

10 2. Composition selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'elle comprend également au moins l'un des composants choisi parmi un agent hydrotrope, un agent viscosant, un agent séquestrant stabilisant, un agent antimousse, un agent tensioactif cationique et un agent tensioactif non ionique.

15 3. Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle comprend, en pourcentages pondéraux :

- 1 à 95 %, de préférence 10 à 70 %, d'un agent peroxydant,
 - 0 à 25 %, de préférence 5 à 15 %, d'un agent activateur de peroxydation,
 - 15 - 1 à 30 %, de préférence 1 à 20 %, d'un oxyde d'amine,
 - 0,5 à 90 %, de préférence 2 à 30 %, d'un tampon alcalin,
 - 0 à 30%, de préférence 5 à 20% d'un agent tensioactif cationique et/ou non ionique,
 - 0 à 50 %, de préférence 2 à 30 %, d'un agent hydrotrope,
 - 20 - 0 à 20 %, de préférence 5 à 15 %, d'un agent viscosant,
 - 0 à 35 %, de préférence 15 à 20 %, d'un agent séquestrant stabilisant, et
 - 0 à 5 %, de préférence 0,05 à 1 %, d'antimousse,
- la somme des constituants étant égale à 100 %.

25 4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle comprend, en pourcentages pondéraux :

- 10 à 70 % d'un agent peroxydant,
 - 0 à 25 % d'un agent activateur de peroxydation,
 - 1 à 20 % d'oxyde d'amine,
 - 2 à 30 % d'un tampon alcalin,
 - 30 - 0 à 30% d'un agent tensioactif cationique,
 - 0 à 30 % d'un agent tensioactif non ionique,
 - 0 à 50 %, d'un agent hydrotrope,
 - 0 à 20 %, d'un agent viscosant,
 - 0 à 35 %, d'un agent séquestrant stabilisant, et
 - 35 - 0 à 5 %, d'antimousse,
- la somme des constituants étant égale à 100 %.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle comprend un agent peroxydant organique choisi parmi le monoperoxyphthalate de magnésium hexahydraté (MPPM) ; l'acide diperoxydodécanedioïque (DPDA) ; l'acide perbenzoïque, l'acide perphthalique, l'acide perlaurique, l'acide perazélaïque, l'acide persalicylique, l'acide diperadipique, l'acide peracétique, l'acide diperoxytéraphthalique et leurs sels ; le peroxyde de dicumyle, le peroxyde de tert-butylcumyle et le peroxyde de diphtaloyle.
10. 6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le agent peroxydant organique est le MPPM.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle comprend un agent peroxydant minéral choisi parmi H₂O₂; les adduits de H₂O₂; les persels et les peroxydes alcalins.
15. 8. °Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce que l'agent peroxydant minéral est choisi parmi H₂O₂ ; le percarbonate de sodium ; le 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane(H₂O₂)₂ ; les peroxyhydrates de phosphates tel que le peroxyphosphosphate de sodium ; la perurée ; le perborate de sodium tétrahydraté ou monohydraté; le monopersulfate de potassium , leCurox ® et les sels d'acide de Caro, le persulfate d'ammonium, le persulfate de sodium ou le persulfate de potassium ; le permanganate de potassium ; les peroxymonophosphates ; les peroxydiphosphates ; le peroxyde de sodium ou de magnésium.
20. 9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, 7 et 8, caractérisée en ce qu'on utilise un agent peroxydant minéral en association avec un activateur de peroxydation.
25. 10. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que l'activateur de peroxydation est choisi parmi la tétraacétylénediamine (TAED), le pentaacetylglucose (PAG), le tétraacetylglucouryl (TAGU), l'acide téraacetylcyanurique (TACA), l'α-acétoxy-α-méthyl N-N'(diacétyl)malonamide, l'acide acétylsalicylique (ASA), le paraacétoxybenzènesulfonate de sodium (AOBS), la diacétyldiméthylglyoxine (DDG) et l'éthylidène benzoateacétate (EBA) ; l'anhydride phthalique (PAN) ; le benzoylimidazole (BID), le parabenzoxybenzènesulfonate de sodium (BOBS); le nonanoyloxybenzènesulfonate (NOBS) et l'isononanoyloxybenzènesulfonate (ISONOBS).
30. 11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 et 7 à 10, caractérisée en ce qu'elle comprend du percarbonate de sodium ou de la

perurée en tant qu'agents peroxydants et de la TAED en tant qu'activateur de peroxydation.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que le tampon alcalin est le carbonate de sodium.

5 13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que l'oxyde d'amine est choisi parmi l'oxyde de lauryldiméthylamine, l'oxyde de lauryldiéthylamine, l'oxyde de cétyldiméthylamine et l'oxyde de laurylpyridine.

10 14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée en ce qu'elle comprend un agent hydrotrophe choisi parmi l'urée, les cumènesulfonates, toluènesulfonates ou xylènesulfonates de sodium, potassium ou ammonium ; les phénols éthoxylés à 4 oxydes d'éthylène.

15 15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée en ce qu'elle comprend un agent viscosant choisi parmi l'amidon de maïs modifié et l'hydroxyéthylcellulose.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisée en ce qu'elle comprend un agent séquestrant stabilisant choisi parmi le DETPM, l'EDTMP et l'HEDP.

20 17. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisée en ce qu'elle comprend un agent tensioactif cationique choisi parmi le chlorure ou le bromure de cocoyltriméthylammonium, le chlorure de didécyldiméthylammonium, le chlorure de benzalkonium, les mélanges de chlorures de benzalkonium et de chlorures d'alkyldiméthyléthylbenzylammonium, et les dérivés d'ammonium quaternaires ou polyquaternaires, éventuellement 25 partiellement éthoxylés ou dont la chaîne alkyle est éventuellement interrompue par un groupement ester ou amide.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 et 11 à 17 caractérisée en ce qu'elle comprend :

- 30 à 70 % de MPPM,
- 30 - 5 à 20 % d'oxyde de lauryldiméthylamine,
- 10 à 30% de gluconate de sodium ou de citrate de sodium,
- 10 à 30% de carbonate de sodium,
- 0 à 5% d'hydroxyde de sodium,
- 0 à 10% de chlorure de benzalkonium,
- 35 - 1 à 5% d'hydroxyéthylcellulose, et
- 0 à 1% d'antimousse,

la somme des constituants étant égale à 100 %.

19. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 et 7 à 17, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- 10 à 40% de percarbonate de sodium,
- 5 - 5 à 15% de TAED,
- 5 à 20 % d'oxyde de cétyldiméthylamine,
- 2 à 20% de carbonate de sodium,
- 0 à 30% d'urée,
- 2 à 20% de DETPM ou de gluconate de sodium,
- 10 - 5 à 15% d'amidon de maïs modifié, et
- 0 à 1% d'antimousse,

la somme des constituants étant égale à 100 %.

20. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 19 pour la décontamination d'agents toxiques et/ou polluants 15 organophosphorés ou organosoufrés.

21. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 19 pour la décontamination d'agents de guerre organophosphorés ou organosoufrés.

22. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des 20 revendications 1 à 20 pour la décontamination d'agents phytosanitaires organophosphorés ou organosoufrés, en particulier les insecticides ou pour la décontamination d'agents polluants industriels.

23. Solution aqueuse contenant de 2 à 50 %, de préférence de 8 à 25 % en poids, d'une composition décontaminante selon l'une quelconque des 25 revendications 1 à 19.

24. Solution selon la revendication 23, caractérisée en ce qu'elle a un pH supérieur à 6,5, de préférence compris entre 8,5 et 12.

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2766724

N° d'enregistrement
nationalFA 547206
FR 9709782

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	WO 90 10055 A (HENKEL KGAA) * page 4, ligne 7-14; revendications *	1-19
X	GB 1 089 997 A (HENKEL) * le document en entier *	1-19
X	EP 0 735 133 A (PROCTER & GAMBLE)	1-19
Y	* revendications *	1,5,7, 20-24
Y	FR 2 651 133 A (FRANCE ETAT ARMEMENT) * page 3, ligne 15-21 *	1,5, 20-24
D,Y	FR 2 676 368 A (FRANCE ETAT ARMEMENT) * page 5, ligne 15-35 *	1,7, 20-24
A	GB 2 024 016 A (NOTOX CORP)	
A	DE 43 33 100 C (HENKEL KGAA)	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		A62D A01N
3	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
EPO FORM 1503 03/92 (PAC13)	19 mars 1998	Dalkafouki, A
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire	T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)